

PAT-NO: JP401070537A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 01070537 A
TITLE: HIGHLY ELECTRICALLY CONDUCTIVE HIGH POLYMER
FILM AND
PRODUCTION THEREOF
PUBN-DATE: March 16, 1989

INVENTOR-INFORMATION:

NAME
MIYAZAKI, KAZUHIDE
NISHIHAMA, HIDEKI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
IMITSUI MINING & SMELTING CO LTD	N/A

APPL-NO: JP63111596

APPL-DATE: May 10, 1988

INT-CL (IPC): C08J009/26, C08G073/00, C08J005/18, C08K003/00,
C08L079/00
, H01B001/12

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the titled film, having remarkably improved characteristics of secondary batteries, by forming a thin film or providing a porous film and increasing specific surface area in molding the film using an electrically conductive polyaniline based polymer containing a doping agent.

CONSTITUTION: An electrically conductive polyaniline based polymer obtained by electrolytic polymerization is finely divided and homogenized to provide 0.1~10 μ m particle diameter and form a homogeneous mixed dispersion, which is then molded into a film having 15~100 μ m film

thickness by a casting molding method. As an alternative method, the electrically conductive polyaniline based polymer is used in excess to afford a slurry homogeneous mixed dispersion, which is subsequently molded into the shape of a porous film by the casting molding method. Alternatively, the electrically conductive polyaniline based polymer and a soluble high polymer or water-soluble salts are converted into a homogeneous mixed dispersed solution, which is then molded into the shape of a film by the casting molding method. The above-mentioned high polymer or salts are subsequently eluted to provide the porous film.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio

⑪ 公開特許公報 (A) 昭64-70537

⑤Int.Cl.⁴

C 08 J 9/26
 C 08 G 73/00
 C 08 J 5/18
 C 08 K 3/00
 C 08 L 79/00
 H 01 B 1/12

識別記号

NTB
 CEZ
 LRB

庁内整理番号

8517-4F
 8016-4J
 8720-4F
 8016-4J
 G-8832-5E

⑪公開 昭和64年(1989)3月16日

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全9頁)

④発明の名称 高導電性高分子フィルムおよびその製造方法

②特願 昭63-111596

②出願 昭63(1988)5月10日

優先権主張 ③昭62(1987)5月22日③日本(JP)③特願 昭62-123996

②発明者 宮崎 和英 千葉県我孫子市若松144-5

②発明者 西浜 秀樹 埼玉県上尾市井戸木2-19-3

②出願人 三井金属鉱業株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号

②代理人 弁理士 光石 英俊 外1名

明細書

1. 発明の名称

高導電性高分子フィルムおよびその製造方法

2. 特許請求の範囲

1) ドーピング剤を含有して導電性を有する導電性ポリアニリン系樹脂からなるとともにバインダーを介さずに一体的にフィルムに成形されてなり且つ膜厚が1.5~1.00μであることを特徴とする高導電性高分子フィルム。

2) 電解重合により得られた導電性ポリアニリン系樹脂を微細均一化した後均一混合分散溶液とし、流延成形法によりフィルムに成形することを特徴とする高導電性高分子フィルムの製造方法。

3) 微細均一化した導電性ポリアニリン系樹脂の粒径が0.1~1.0μである特許請求の範囲第2項記載の高導電性高分子フィルムの製造方法。

4) ドーピング剤を含有して導電性を有する導

電性ポリアニリン系樹脂からなるとともにバインダーを介さずに一体的にフィルムに成形されてなり且つ多孔化されてなることを特徴とする高導電性高分子フィルム。

5) 電解重合により得られた導電性ポリアニリン系樹脂を過剰に用いてスラリー状の均一混合分散溶液とし、流延成形法により多孔化されたフィルム状に成形することを特徴とする高導電性高分子フィルムの製造方法。

6) 電解重合により得られた導電性ポリアニリン系樹脂と可溶性高分子あるいは水溶性塩類とを均一混合分散溶液とし、流延成形法によりフィルム状に成形した後上記可溶性高分子あるいは水溶性塩類を溶出して多孔化することを特徴とする高導電性高分子フィルムの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は、二次電池特性を大幅に向上させた高導電性高分子フィルム及びその製造方法

に関する。

＜従来の技術＞

高分子化合物は本来絶縁体であるが、ある種の化合物、いわゆるドーピング剤（ドーパント）を添加する（以下、ドーピングという）ことにより導電性が発現するものが知られている。かかる高分子化合物は、ポリアニリン、ポリビロール、ポリチオフェン、ポリアセチレンなどであり、これらにドーピング剤を添加した導電性高分子は、半導体から金属並みの導電性を有することから、実用化を目指した各種研究が行われている。しかし、これらの導電性高分子は、空気中で劣化しやすかつたり、成形が困難であったりするという難点を有しており、実用形態は今だ定まっていない。

導電材料の利用法の一つとして、フィルム（薄膜）あるいはシート（薄板）（以下、フィルム及びシートを単にフィルムという）にしたものをお気回路素子、電極、電磁シール

ド材等に用いる方法があり、導電性高分子についてもフィルム化の検討がなされている。

例えば導電性高分子の中で比較的安定性の高い導電性ポリアニリンについては次のような成形方法が提案されている。

- ① 電極上に薄膜を電析する方法。
- ② 導電性ポリアニリン粉末にカーボンフィラー、フッ化ポリマーフィラーを充填し、圧縮成形してペレットとする方法。
- ③ 溶融性のあるポリマーをバインダーとして成形する方法。

しかしながら、上記①の方法で得られる成形体は支持体である電極からはがすと脆く、独立して使用できないという問題がある。よって、電極に支持されたまま二次電気化学的セルとして使用するのは可能であるが、しに二次電池のような実電池としては電極の占める部分が多く、電気容量の低下が避けられないで好ましくなかった。一方、②の方法によるペレット成形体は上記電析膜に比べて取

り扱い易いが一体的に成形されないため粒子間の接触抵抗が大きく、導電性が著しく劣るという問題がある。また、この方法によると薄肉のものが得られないという問題もある。さらに、③の方法ではバインダー成分を含有する分だけ導電性が劣るという問題があった。

そこで、本発明者らは、ポリアニリンを流延成形法により直接シート成形したポリアニリンフィルムが、導電性及び強度・柔軟性に優れ、各種導体材料、電池材料として有効であることを見出し、先に特許出願した（特願昭62-31602号）。

＜発明が解決しようとする問題点＞

前述の流延成形法による高導電性高分子フィルムは従来のものと比べると導電性、及び機械的特性が著しく向上したものであったが、例えば二次電池の電池活性物質として用いる場合には単位重量当たりの電気容量（以下、単位容量という）が実用レベルからみてまだ小さいという問題があった。

本発明はこのような事情に鑑み、二次電池として用いた場合の単位容量を大幅に向上させた高導電性高分子フィルム及びその製造方法を提供することを目的とする。

＜問題点を解決するための手段＞

前述の高導電性高分子フィルムにおいては電池反応は表面近傍に限られ、フィルムの内部はほとんど電池反応に関与しないことが推察された。薄膜化して特定膜厚にするあるいは多孔化するかして比表面積を大きくしたものは単位容量が大きく電気性能が大幅に改善されることを見出し本発明に至った。

かかる本発明の高導電性高分子フィルムの構成はドーピング剤を含有して導電性を有する導電性ポリアニリン系樹脂からなるとともにバインダーを介さずに一体的にフィルムに成形されてなり且つ膜厚が1.5～10.0μmであることを特徴とし、その製造方法の構成は電解重合により得られた導電性ポリアニリン系樹脂を微細均一化した後均一混合分散溶液

とし、流延成形法によりフィルムに成形することを特徴とする。また、本発明にかかる他の高導電性高分子フィルムの構成はドーピング剤を含有して導電性を発現させた導電性ポリアニリン系樹脂からなるとともにバインダーを介さずに一体的にフィルムに成形されたり且つ多孔化されてなることを特徴とし、その製造方法の構成は電解重合により得られた導電性ポリアニリン系樹脂を過剰に用いてスラリー状の均一混合分散溶液とし、流延成形法により多孔化されたフィルム状に成形することを特徴とする。また他の製造方法の構成は電解重合により得られた導電性ポリアニリン系樹脂と可溶性高分子あるいは水溶性塩類とを均一混合分散溶液とし、流延成形法によりフィルム状に成形した後上記可溶性高分子あるいは水溶性塩類を溶出して多孔化することを特徴とする。

以下に本発明の構成を説明する。

本発明にかかる高導電性高分子フィルムは、

ミンなどをいう。そして、この導電性ポリアニリン系樹脂は一般に電気化学的に重合する方法、いわゆる電解重合法によって製造されるが、化学重合法により得られたポリアニリン系樹脂によっても製造される。

ここで、電解重合法とは上述のポリアニリン系樹脂のモノマーを、硫酸・過硫酸・過塩素酸等の無機酸、トルエンスルホン酸等の有機酸及び/又は硫酸ナトリウム・過塩素酸リチウム・ホウファ化リチウム等の塩若しくはホウファ化テトラブチルアンモニウム塩、過塩素酸テトラエチルアンモニウム塩等の4級アンモニウム塩、若しくは無機酸あるいは有機酸と4級アンモニウム塩との混合物などを電解質として電解酸化する方法であり、これにより上記電解質がポリアニリン系樹脂中に陰イオンとして取り込まれて導電性が発現される。

この電解重合法において、電解質は反応の進行に必要な電流が得られる量を用いればよ

主として、ドーピング剤を含有して導電性を有する導電性ポリアニリン系樹脂を温式キャスト法により極薄状フィルムあるいは多孔化フィルムに成形したものであるが、通常のポリアニリン系樹脂を温式キャスト法により極薄状フィルムあるいは多孔化フィルムに成形した後、ドーピング剤を含有させて導電性を有するようにしたものも含む。

本発明でポリアニリン系樹脂とはポリアニリン及びその誘導体を主体とし、これに必要に応じてポリビロール、ポリチオフェン、ポリアセチレン等を添加したものをいい、ドーピングを行うことにより導電性ポリアニリン系樹脂となるものをいう。ここで、ポリアニリンの誘導体とは、例えばポリ(0-アニシン)、ポリ(m-アニシン)、ポリ(0-トルイシン)、ポリ(m-トルイシン)、ポリ(N-メチルアニリン)、ポリ(N-エチルアニリン)、ポリジフェニルアミン、ポリトリフェニルアミン、ポリフェニレンジア

く、最低量はモノマー(アニリン)に対し0.1モル当量以上、好ましくは0.3モル当量以上であり、最高、電解質の飽和状態量までである。よって、電解溶液中の電解質濃度は電解質の種類及び水の使用量により変化するが、通常、0.001モル/L~3モル/Lであり、好ましくは0.05モル/L~2モル/Lである。

また、電解重合法に用いられる溶媒としては各種有機溶媒が考えられるが、上述のようなポリアニリン系樹脂モノマーの電解酸化条件において十分安定で電解質及び水の溶解度が大きいこと、反応温度によらず液体状態を保つことが必要であり、例えば、アセトニトリル、ニトロベンゼン、炭酸プロピレン、ジメチルホルムアミド等が挙げられ、また、これらを混合して使用することもできる。さらに、この反応において所望により水を使用するが、この水は電解質の効果を向上させるとともに場合によっては重合速度を上昇させる。

この水の使用量は使用する電解質の量により異なるが、通常、電解溶液中の水の濃度は0.1モル/ℓ～4.0モル/ℓ、好ましくは0.3モル/ℓ～1.0モル/ℓである。

電解重合法に用いられる陽極（アノード）材料は、該アノード酸化反応において欠損、変質を伴わないものであればよく、通常、白金、ルテニウム、金、ニッケル、ステンレス等の各種金属若しくは黒鉛が使用される。また、工業的に実用化されている貴金属コートチタン電極等も使用できる。これら電極の形態としては板状、網状、繊維状等が利用できる。

また、電解重合法の電解電圧及び電解電流は反応の条件により一定ではないが、電解電圧は一般に、0.5V (vs S C E) 以上、好ましくは0.9V以上、特に好ましくは1.8V以上、3.0V以下であり、電解溶媒が化学的に安定して使用できる範囲であり、電解電流は一般に電流密度として0.001mA/cm²～5mA/cm²、

す化学的処理方法やポリアニリン系樹脂に無機酸の塩、4級アンモニウム塩等のドーピング剤を電気化学的に吸着させる方法により行われる。

本発明にかかる極薄状の高導電性高分子フィルムは、上述した電解重合法若しくは化学重合法又は後処理により得られた導電性ポリアニリン系樹脂を微細均一化した後適当な溶剤に溶解し、流延成形法により1.5～100μの厚さのフィルムに成形することによって製造される。あるいは、化学重合法によって得られたポリアニリン系樹脂を流延成形法により1.5～100μの厚さのフィルムにした後、上述したような後処理を加えてドーピングすることによっても製造される。

ここで、微細均一化の手段としては乾式、湿式のいずれを用いることもできるが、例えば乾式法においては、樹脂粉末を乾燥後、ボールミル、自動乳鉢等で微細化し、自動ふるい機等により粒径を均一化する。また、湿式

好ましくは0.01mA/cm²～3mA/cm²である。また、電解重合法の反応温度は常温以下で、-50℃以上、好ましくは-30℃以上である。

一方、化学重合法とは過硫酸アンモニウム、過酸化ベンゾイル等の各種酸化剤を用いて上述のポリアニリン系樹脂のモノマーを塊重合する方法等をいう。化学重合ポリアニリンを導電化するには、ポリマーに化学的に取り込まれて陰イオンとなる触媒又は酸を用いるか、あるいは重合後、このポリアニリン系樹脂を後処理してドーピングすることにより導電性ポリアニリン系樹脂が製造される。すなわち、例えば、非水溶媒中、塩化アルミニウム等の酸化剤により重合するか、水系溶媒中、塩酸、硫酸、過塩素酸等の酸の存在下、過硫酸アンモニウム等の触媒により重合することにより、重合と同時に導電化できる。また、後処理として行うドーピングは、ポリアニリン系樹脂をI₂、Br₂、Cl₂等のハロゲンの蒸気にさら

法においては自動乳鉢、ミキサー、ホモジナイザー等の装置を使用することができ、さらに、乾式法と湿式法と併用することもできる。

微細均一化された樹脂の粒径はできる限り細かいことが望ましいが、0.1～1.0μ、好ましくは0.1～5μの範囲にあるのがよい。これは、これ以上粒径が大きいか不均一となると、成形されたフィルムの厚みむら、表面むら、フィルムの割れなどが発生し易いからである。

このように微細均一化された樹脂を均一混合分散溶液とし、流延成形することにより50～500μの厚みのブレードコーティングが可能となり、これにより1.5～100μの厚みの極薄フィルムが作製できる。

本発明で極薄フィルムの膜厚を1.5～100μとしたのは、二次電池の電極として使用した場合はこの範囲で特に単位容量が大きく電池性能が良好であり、これ以上厚い場合には

電池性能が低下し、また15mm未満のものは成形しにくいからである。

本発明における流延成形法に用いることができる溶剤としては、

- ① ベンゼン、トルエン等の炭化水素系化合物
- ② ジクロロメタン、1,1,1-トリクロロエタン等塩素化炭化水素系化合物、
- ③ アセトニトリル、ベンジニトリル等のニトリル系化合物
- ④ アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系化合物
- ⑤ アニソール、テトラヒドロフラン、ブチルセロソルブ等のエーテル系化合物
- ⑥ ニトロエタン、ニトロベンゼン等のニトロ化合物
- ⑦ 酢酸エチル、炭酸プロピレン等のエスチル系化合物
- ⑧ メタノール、エタノール等のアルコール系化合物

有機化合物を溶剤とした場合に溶解性が特に優れており、特に好ましい。

流延成形法によりフィルムを成形する場合には、このようにして得た均一混合分散溶液を、各種コーティング法によりガラス、ポリエチレンテレフタレートフィルム(PETフィルム)等の支持体上にコーティングし、常温あるいは必要に応じて加熱することにより溶剤を除去してフィルムに成形する。ここで、コーティング法は特に限定されないが、溶液コーティング、ディップコーティング、リバースロールコーティング、ドクターブレードコーティング等の各種コーティング法の中から、溶液の状態に応じて最適なものを採用すればよい。

一方、本発明にかかる多孔化高導電性高分子フィルムは、上述した電解重合法若しくは化学重合法又は後処理により得られた導電性ポリアニリン系樹脂を適当な溶剤に溶解して流延成形法によりフィルムに成形する際、多

- ⑨ 酢酸、プロピオン酸等の有機酸化合物
- ⑩ ピリジン、アニリン等の芳香族アミン化合物
- ⑪ N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、N-メチルピロリドン、ヘキサメチルホスホルアミド等の非プロトン系極性有機化合物

などが挙げられる。

流延成形法を実施する場合には、上述のような溶剤に導電性ポリアニリン系樹脂あるいはポリアニリン系樹脂を溶解又は混合分散し、さらに必要に応じて加熱攪拌又はポールミル等を用いることにより均一混合分散溶液とする。なお、この均一混合分散溶液は、ポリマーが溶解した状態のものは勿論、半溶解したスラリー状のものも含む。

上記溶剤群の中で⑨、⑩及び⑪に挙げた溶剤を用いるとほぼ常温で溶液とすることができ、他の溶剤の場合には加熱する必要がある。また、⑨～⑪の中でも⑪の非プロトン系極性

孔化することによって製造される。あるいは、化学重合法によって得られたポリアニリン系樹脂を流延成形法によりフィルムに成形する際、多孔化し、さらに上述したような後処理を加えてドーピングすることによっても製造される。

ここで、流延成形法に用いる溶剤、及びコーティングの方法等は上記板厚状フィルムと同様であるので、ここでは多孔化の方法について説明する。

第1の多孔化の方法としてはポリアニリン系樹脂を上述したように均一混合分散溶液とする際に、ポリアニリン系樹脂を多量に用いて溶剤不溶部が入り混じったスラリー状とし、これを用いて同様に流延成形する方法である。これにより、表面に多数の凹部を有する多孔化高導電性高分子フィルムを得ることができる。

第2の多孔化の方法としては、ポリアニリン系樹脂を均一混合分散溶液とする際に可溶

性高分子あるいは水溶性塩類を加えておき、流延成形法によりフィルムとした後、上記可溶性高分子あるいは水溶性塩類を溶出する方法である。

ここで、可溶性高分子とはある特定の溶出溶剤との相溶性がポリアニリン系樹脂と流延成形法に使用した溶剤との相溶性より著しく高いものが好ましく、かかる組合せにおいてフィルムにした後、可溶性高分子を溶出溶剤により溶出できる。ここで、ポリアニリン系樹脂と可溶性高分子と溶出溶剤との組合せを例示すると、ポリアニリン／ポリビニルアルコール／水、ポリアニリン／ポリ(0-アニシジン)／N,N-ジメチルホルムアミド、ポリアニリン／ポリアクリロニトリル／N,N-ジメチルホルムアミド、ポリアニリン／ポリスチレン／メチルエチルケトン等が挙げられる。

また、水溶性塩類とは水への適当な溶解度積を示し且つ微細粉末化することが好ましく、

この架橋フィルムは、導電性ポリアニリン系樹脂を架橋試薬とともに溶液にして流延成形法を実施する方法、化学重合するときに架橋試薬により架橋する方法、製造した導電性高分子フィルムに電子線照射することにより架橋する方法などにより製造することができる。

ここで、化学的に架橋する方法に用いる架橋試薬としては、テレフタル酸、アシビン酸、フマル酸等のジカルボン酸類、トリレンジイソシアネート、トリアジンイソシアヌレート等のイソシアネート類、ビスフェノールA、ジグリシジルエーテル等のビスエポキシ化合物、無水ピロメリット酸等の酸無水物、ホルムアルデヒド等のアルデヒド化合物、無水フタル酸アジド等のアジド化合物などを挙げることができる。

さらに、本発明にかかる導電性高分子フィルムは延伸して使用することもできる。この延伸方法は特に限定されるものではないが、

例えば、塩化ナトリウムなどが挙げられる。この水溶性塩類はフィルム化後水洗により溶出される。

なお、可溶性高分子あるいは水溶性塩類の使用量はポリアニリン系樹脂100重量部に對して2～10重量部となるようになるのがよい。これはこれ以上少いと、多孔率が小さく、これ以上多いと均一混合分散溶液の粘度が高くなり好ましくないからである。

このようにして得られる本発明の多孔化導電性高分子フィルムは比表面積が0.5m²/g～5.0m²/gとなるのがよい。比表面積がこれ以上大きいものは作製困難であり、また小さいものは電池性能が低く好ましくない。

なお、本発明にかかる導電性高分子フィルムは、これを形成するポリアニリン系樹脂が架橋しているものも含む。この架橋により強度、柔軟性、導電性を制御することができるが、後の実施例に示すように電池性能を著しく向上させることもできる。

特開昭60-79930号公報に示されるように、水や、水系溶媒、及び有機溶媒の気相あるいはそれらが液状で存在する混潤状態で一方向に延伸するような方法によればよく、これにより高度に配向させることができる。

以上述べたような導電性高分子フィルムは今までの導電性高分子フィルムと比較して二次電池として使用したときの単位容量が大幅に向上して例えばリチウム二次電池に用いた場合、大幅な軽量化及びコンパクト化が可能となる。本発明の導電性高分子フィルムを用いたリチウム二次電池は、軽量で、高エネルギー密度であり、ICメモリやVTRなどのバックアップ用電源等の用途に最適であると考えられる。また、太陽電池とハイブリッド化すれば長期間無電源で使用することも可能である。

＜実施例及び試験例＞

実施例 1

(導電性高分子の製造)

反応容器に過塩素酸リチウム (16.0 g, 0.15 mol)、過塩素酸 (22.0 g, 0.15 mol)、アニリン (14.0 g, 0.15 mol) 及び 95% アセトニトリル水溶液 (500 ml) を入れ、混合する。この溶液に陽極として白金メッシュカーチクン板 (2 cm × 2 cm × 0.1 cm 厚み) 及び陰極として炭素板 (10 cm × 5 cm × 0.3 cm 厚み) を挿入して、Ar 突閉気下、温度を -10 °C で保ち、搅拌しながら 3 mA (0.75 mA/cm²) の定電流で 12 時間反応させた。反応終了後、ポリマーを陽極から取り去り、水洗し、常温で一夜真空乾燥して導電性ポリアニリン樹脂を得た。

(極薄状導電性高分子フィルムの製造)

上記乾燥導電性ポリアニリンを自動乳鉢を用いて十分粉碎し、自動ふるい機で粒径を調整し、60 メッシュ以下の導電性ポリアニリン粉末を得た。この導電性ポリアニリン 7.5 g に N-メチルピロリドン 17.5

これにより厚さ 1.5 μm の導電性ポリアニリンフィルムを得た。

実施例 4

実施例 1において、ドクターブレード法によるポリアニリン溶液の塗布厚みを 300 μm とした以外は実施例 1 と同様に行った。これにより厚さ 6.0 μm のフィルムを得た。

実施例 5

実施例 1において、ドクターブレード法によるポリアニリン溶液の塗布厚みを 400 μm とした以外は実施例 1 と同様に行った。

これにより厚さ 9.0 μm のポリアニリンフィルムを得た。

実施例 6

乾燥導電性ポリアニリンを自動乳鉢を用いて十分粉碎し、自動ふるい機で粒径を調整し、60 メッシュ以下の導電性ポリアニリン粉末を得た。この導電性ポリアニリン 7.5 g に N,N-ジメチルホルムアミド、エチレングリコール (9:1) 混合溶液 1.5

g を加え、ポールミルを用いてロール上で均一分散して均一混合分散溶液とした。次いで該溶液をドクターブレードでガラス基板上に約 1.50 μm の厚みで塗布した。この塗布物を 50 °C で真空乾燥して溶剤を除去し、さらに純水で洗浄した後、ガラス基板から取り外して本実施例の 2.5 μm 厚みの極薄状導電性ポリアニリンフィルムを得た。

実施例 2

(架橋フィルムの製造)

実施例 1において導電性ポリアニリン粉末を均一分散する際に無水ピロメリット酸 150 mg (ポリアニリン 100 重量部に対して 2 重量部) を加えた以外は実施例 1 と同様に行った。これにより厚さ 2.2 μm の架橋型導電性ポリアニリンフィルムを得た。

実施例 3

実施例 1において、ドクターブレード法によるポリアニリン溶液の塗布厚みを 100 μm とした以外は実施例 1 と同様に行った。

g を加え、ポールミルを用いてロール上で均一分散して均一混合分散溶液とした。次いで該均一混合分散溶液をドクターブレードでガラス基板上に約 3.00 μm の厚みで塗布した。この塗布物を 50 °C で真空乾燥して溶剤を除去し、さらに純水で洗浄した後、ガラス基板から取り外して本実施例の多孔化導電性ポリアニリンフィルムを得た。この多孔化導電性ポリアニリンフィルムの厚さは 10.0 μm で、比表面積は 1.4 m²/g であった。

実施例 7

実施例 1 の均一混合分散溶液にポリアクリロニトリル、375 mg (ポリアニリン 100 重量部に対して 5 重量部) を加え、得られたフィルムを後処理として、N,N-ジメチルホルムアミドに浸漬し、ポリアクリロニトリルを除去して多孔化導電性ポリアニリンフィルムを作製した。このフィルムの比表面積は 1.5 m²/g であった。

実施例 8

実施例 1 の均一混合分散溶液に塩化ナトリウム粉末 37.5 mg (ポリアニリン 1.00 重量部に対して 5 重量部) を加え、得られたフィルムを十分水洗して多孔化導電性ポリアニリンフィルムを作製した。このフィルムの比表面積は $1.2 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

比較例 1

実施例 1において乾燥導電性ポリアニリンを粒径を選別せずにそのまま用いて同様にして混合分散処理し、ドクターブレードでガラス基板上に各種厚さに塗布した。100 ~ 250 μm の厚みではフィルム表面には厚みむら、ひび割れ等が発生してフィルム成形性が不良だった。

このため、500 μm の厚みでフィルム成形して導電性ポリアニリンフィルムを作製した。このフィルム表面にはなお不良均一さがみられた。なお、このフィルムの比表面積は $0.3 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

る構成となっている。

なお、正極材 5 としては上記各種フィルム (実施例 1 ~ 8 及び比較例 1) を 10.6 μm のポンチで打ち抜いた後 (比較例 2 のペレットはそのまま)、50 °C で減圧乾燥したもの用いた。また負極材 7 としてはシート状の Li-Al 合金 (Al 15%) の正極中のアニオン量に対して充分量となる量を用いた。さらに電解液としてはプロピレンカーボネートと 1,2-ジメトキシエタンとの 1:1 (容量比) の混合溶媒に、過塩素酸リチウムを 1 mol/l 溶解したものを 0.4 ml 用いた。この電解液の作製にあたっては各試薬を常法により乾燥処理して用いた。

上述の電池を用い、20 °C アルゴンガス雰囲気下で 100 μA の充放電を繰り返した。このときの 3 サイクル目の放電値より単位容量を求めた。

この結果は各正極材の厚さ、比表面積、

比較例 2

実施例 1 で得た導電性ポリアニリン 90 mg に黒鉛粉末 10 μm を加えたものを $3 \text{ t}/\text{cm}^2$ で加圧成形し、10 $\text{mm}\phi$ 、厚さ約 100 μm のペレットを得た。

試験例

実施例 1 ~ 8 及び比較例 1, 2 の導電性ポリアニリンフィルム及びペレットを電池の正極材として用い、その性能を比較した。

試験に用いたテストセルは第 1 図に示すように、正極端子 1 と、この正極端子 1 に螺合されるテフロン筒材 2 と、このテフロン筒材 2 の内側に螺合されるとともに負極端子 3 を有するテフロン材 4 とからなり、テフロン筒材 2 の内側に 10.6 $\mu\text{m}\phi$ の正極材 5、電解液を含有するセパレータ 6 及び負極材 7 をこの順番に押入した後にテフロン材 4 をテフロン筒材 2 に螺合させることにより正極端子 1 とテフロン材 4 とで正極材 5、セパレータ 6 及び負極材 7 とを保持す

る構成となっている。

第 1 表

実施例及び 比較例 No	正極材			単位容量 Ah/kg
	厚さ μm	比表面積 m^2/g	重量 (mg)	
実施例 1 (板状フィルム)	2.5	—	1.5	7.7
実施例 2 (深溝フィルム)	2.2	—	1.5	8.1
実施例 3 (板状フィルム)	1.5	—	0.7	6.9
実施例 4 (板状フィルム)	6.0	—	4.5	5.0
実施例 5 (板状フィルム)	9.0	—	7.5	4.5
実施例 6 (多孔化フィルム)	10.0	14	4.5	5.0
実施例 7 (多孔化フィルム)	10.0	15	4.0	5.5
実施例 8 (多孔化フィルム)	10.5	12	4.5	5.2
比較例 1	50.0	0.3	15.0	2.0
比較例 2 (加圧成形ペレット)	10.0	—	9.0	0.8

第1表に示すように、実施例1～5の極薄状高導電性ポリアニリンフィルムをリチウム二次電池の正極として用いると単位容量が大きく良好な電池性能を示し、厚さ25μ付近で特に良好な値を示した。さらにこの値は架橋フィルムとするとさらに上昇する。また実施例6～8の多孔化高導電性ポリアニリンフィルムにおいても同様に単位容量の向上が認められた。

<発明の効果>

以上、実施例及び試験例とともに具体的に説明したように、本発明にかかる高導電性高分子フィルムは、電池の正極として用いた場合の電気容量が従来のものと比べて著しく向上しているので、例えば、軽量且つ小型のリチウム二次電池などへの利用が期待できる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の試験例に用いたテストセルの構成図である。

図面中、

1は正極端子、
3は負極端子、
5は正極材、
6はセパレーター（電解液含有）、
7は負極材である。

特許出願人

三井金属鉱業株式会社

代理人

弁理士 光石英俊

(他1名)

第1図

